

# 特許協力条約

REC'D 25 AUG 2005

WIPO

PCT

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 F1161	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/016315	国際出願日 (日.月.年) 04.11.2004	優先日 (日.月.年) 06.11.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> C08L9/00, 101/00		
出願人 (氏名又は名称) JSR株式会社		

- この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
  - ☒ 附属書類は全部で 15 ページである。
    - ☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)
    - ☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
  - ☐ 電子媒体は全部で \_\_\_\_\_ (電子媒体の種類、数を示す)。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
  - ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
  - ☐ 第II欄 優先権
  - ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
  - ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
  - ☐ 第VII欄 国際出願の不備
  - ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 18.03.2005	国際予備審査報告を作成した日 11.08.2005	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

## 第 I 欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎とした。  
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査  
☐ PCT規則12.4にいう国際公開  
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 4, 6, 8, 10, 23, 25, 26, 29, 30, 33, 41, 43, 45, 48 \_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの  
 第 2, 3, 3/1, 7, 9, 24, 27, 28, 28/1, 31, 32, 42, 47 \_\_\_\_\_ ページ\*, 27, 04, 2005 付で国際予備審査機関が受理したもの  
 第 \_\_\_\_\_ ページ\*, \_\_\_\_\_ 付で国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 4, 5 \_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの  
 第 1-3, 7-10 \_\_\_\_\_ 項\*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 第 \_\_\_\_\_ 項\*, \_\_\_\_\_ 付で国際予備審査機関が受理したもの  
 第 \_\_\_\_\_ 項\*, \_\_\_\_\_ 付で国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 \_\_\_\_\_ ページ/図、出願時に提出されたもの  
 第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付で国際予備審査機関が受理したもの  
 第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付で国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 6 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表 (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表 (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

## 第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-5、7-10	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲 1-5、7-10	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-5、7-10	有
	請求の範囲	無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1: JP 2001-192504 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.17

## 請求の範囲 1-5 及び 7-9

請求の範囲 1-5 及び 7-9 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1 に対して進歩性を有する。

文献1 には、熱可塑性エラストマー組成物が、(A) 共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用い重合して得られる共役ジエン系重合体、ならびに (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非結晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂を含むものであることが記載されており、一方、本願発明はそれにより、柔軟性、圧縮永久歪み及び機械的強度が優れるものであるという有利な効果を発揮する。

## 請求の範囲 10

請求の範囲 10 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1 に対して進歩性を有する。

文献1 には、成形品が、上記熱可塑性エラストマー組成物からなるものであることが記載されており、一方、本願発明はそれにより、柔軟性、圧縮永久歪み及び機械的強度が優れるものであるという有利な効果を発揮する。

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、ネオジム系触媒を用いて重合された分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を使用することで、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的物性に優れたTPEおよびTPVを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、(A) 共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用いて重合して得られる共役ジエン系重合体、ならびに (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

ここで、上記 (A) 共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系化合物を下記 (a) ~ (d) 成分を主成分とする触媒を用い重合して得られるものが好ましい。

(a) 成分; 周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物 (以下「(a) 希土類金属化合物」ともいう)

(b) 成分; アルモキサン

(c) 成分;  $AlR^1R^2R^3$  (式中、 $R^1 \sim R^2$  は同一または異なり、炭素数1~10の炭化水素基または水素原子、 $R^3$  は炭素数1~10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 $R^3$  は上記  $R^1$  または  $R^2$  と同一または異なってもよい) に対応する有機アルミニウム化合物

(d) 成分; ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物 (以下「(d) ケイ素化合物」ともいう)

上記、(a) 成分としては、ネオジムが好ましい。

また、上記共役ジエン系化合物としては、1, 3-ブタジエンが好ましい。

さらに、上記 (A) 共役ジエン系重合体は、1, 4-シス結合含量90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が3. 5以下であることが好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物としては、上記(A)共役ジエン系重合体と(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂とを架橋剤存在下で動的熱処理されたものが好ましい。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の配合割合は、(A)共役ジエン系重合体が50～95重量部、(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂が50～5重量部[ただし、(A) + (B) = 100重量部]が好ましい。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(A)共役ジエン系重合体と、(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂との合計を100重量部とした場合に、200重量部以下の軟化剤および／または可塑剤を含有してもよい。

次に、本発明は、上記熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品に関する。

#### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、ネオジム系触媒にて重合した共役ジエン系重合体を使用することにより、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品が得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [0008] (A)共役ジエン系重合体

本発明に用いられる(A)共役ジエン系重合体としては、希土類元素化合物系触媒を用いて重合された重合体であればいかなるものでもよいが、好ましくは、上記(a)～(d)成分を主成分とする触媒系が用いられる。

##### [0009] (a)希土類化合物：

本発明の触媒に使用される(a)成分としては、周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物である。好ましい元素は、ネオジム、プラセオジム、セリウム、ランタン、ガドリニウムなど、またはこれらの混合物であり、さらに好ましくはネオジムである。本発明の希土類元素含有化合物は、カルボン酸塩、アルコキサイド、 $\beta$ -ジケトン錯体、リン酸塩

または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

[0010] 希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式  $(R^{23}-CO_2)_3M$  (式中、Mは周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素である) で表され、 $R^{23}$ は炭素数1～20の

ウム、トリエチルアルミニウム、トリー $n$ -プロピルアルミニウム、トリー $n$ -ブチルアルミニウム、トリー $n$ -ペンチルアルミニウム、トリー $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリー $n$ -オクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ $n$ -プロピルアルミニウム、水素化ジ $n$ -ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム、エチルアルミニウムジハライド、 $n$ -プロピルアルミニウムジハライド、イソブチルアルミニウムジハライドなどが挙げられ、好ましくはトリエチルアルミニウム、トリー $n$ -ブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムである。

本発明の(c)有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

[0021] (d)ケイ素化合物:

本発明の触媒に使用される(d)成分は、ハロゲン化ケイ素化合物および／またはハロゲン化有機ケイ素化合物である。

(d)成分のうち、ハロゲン化ケイ素化合物としては、例えば四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、ヘキサクロロジシランなどが挙げられる。

また、(d)成分のうち、ハロゲン化有機ケイ素化合物としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、トリプロモシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、クロロメチルシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロメチルメチルジクロロシラン、ジクロロメチルジメチルク

に応じて、共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物を、(a)成分の化合物1モルあたり、0～50モルの割合で用いてもよい。

触媒製造用に用いられる共役ジエン系化合物は、重合用のモノマーと同じく、1, 3-ブタジエン、イソプレンなども用いることができる。また、非共役ジエン系化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、1, 4-ビニルヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

触媒成分としての共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

- [0024] 触媒の製造は、例えば溶媒に溶解した(a)成分～(d)成分、さらに必要に応じて、共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物を反応させることによる。

その際、各成分の添加順序は任意でよい。

これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが、重合活性の向上、重合開始誘導体期間の短縮の意味から好ましい。

ここで、熟成温度は0～100℃、好ましくは20～80℃である。0℃未満では、十分に熟成が行われず、一方、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。

熟成時間は、特に制限はなく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることもでき、通常は、0.5分以上であれば充分であり、数日間も安定である。

- [0025] 本発明では、共役ジエン系化合物を、上記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用い、重合した(A)共役ジエン系重合体を用いる。

本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、ミルセンなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、特に好ましくは1, 3-ブタジエンである。

これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体を得られる。

- [0026] 本発明の(A)共役ジエン系重合体は、溶媒を用いて、または無溶媒下で得ることができる。



(B)熱可塑性樹脂としては、結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種であり、例えば、結晶性ポリオレフィン系樹脂およびその無水マレイン酸グラフト重合体、非晶性ポリオレフィン系樹脂およびその無水マレイン酸グラフト重合体が挙げられる。

また、(B)成分以外の熱可塑性樹脂として、アミノアクリルアミド重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体およびそのアイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、水添ジエン系重合体などを用いることができ、なかでも水添ジエン系重合体を用いることが好ましい。

[0069] (B)熱可塑性樹脂のうち、結晶性ポリオレフィン系樹脂(b1)(以下、単に「結晶性重合体(b1)」ともいう)は、特に限定されないが、 $\alpha$ -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記結晶性重合体(b1)全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを80モル%以上(より好ましくは90モル%以上)含有することが好ましい。上記結晶性重合体(b1)は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であっても、 $\alpha$ -オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および/または共重合体の混合物であってもよい。

[0070] 上記結晶性重合体(b1)を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンをを用いることが好ましく、炭素数2~12の $\alpha$ -オレフィンをを用いることがより好ましい。

[0071] ここで、 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロペン(以下「プロピレン」という。)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デ

[0078] 従って、上記結晶性重合体(b1)としては、結晶化度が50%以上、密度が0.89g/cm<sup>3</sup>以上であり、エチレン単位の含有量が20モル%以下であり、T<sub>m</sub>が100℃以上であり、MFRが0.1~100g/10分であり、融点が140~170℃であるポリプロピレンおよび/またはプロピレンとエチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

[0079] また、上記(B)熱可塑性樹脂のうち、上記非晶性ポリオレフィン系樹脂(b2)(以下、単に「非晶質重合体(b2)」ともいう。)は、特に限定されないが、 $\alpha$ -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記非晶質重合体(b2)全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上(より好ましくは60モル%以上)含有することが好ましい。上記非晶質重合体(b2)は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であっても、 $\alpha$ -オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および/または共重合体の混合物であってもよい。

上記非晶質重合体(b2)を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを用いることが好ましく、上記結晶性重合体(b1)における例示と同様な炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンを用いることがより好ましい。

[0080] 上記非晶質重合体(b2)としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチックポリ-1-ブテンなどの単独重合体や、プロピレン(50モル%以上含有)と他の $\alpha$ -オレフィン(エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体、1-ブテン(50モル%以上含有)と他の $\alpha$ -オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0081] 上記非晶質重合体(b2)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ただし、ブロック共重合体の場合、主成分となる(上記共重合体ではプロピレン、1-ブテン) $\alpha$ -オレフィン単位は、アタクチック構造で結合している必要がある。また、上記非晶質共重合体(b2)が炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合体である場合、共重合体全体を100モル%とすると $\alpha$ -オレフィン含量は好ましくは50モル%以上(より好ましくは60~100モル%)である。

[0082] 上記非晶質重合体(b2)としては、アタクチックポリプロピレン(プロピレン含量50モル%以上)、プロピレン(50モル%以上含有)とエチレンとの共重合体、プロピレンと1-ブテンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

なお、このアタクチックポリプロピレンは、前記結晶性重合体(b1)として用いることができるポリプロピレンの副生成物として得ることができる。

また、アタクチックポリプロピレンおよびアタクチックポリ-1-ブテンは、ジルコノセン化合物-メチルアルミノキサン触媒を用いる重合によっても得ることができる。

さらに、上記ランダム共重合体は、上記結晶性重合体(b1)と同様の方法により得ることができる。また、上記ブロック共重合体は、チーグラ-ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

[0083] また、上記非晶質重合体(b2)は、X線回折測定による結晶化度が、好ましくは50%未満(より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下)である。この結晶化度は、上記と同様に密度と密接に関係しており、 $0.85 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$ (より好ましくは $0.85 \sim 0.88 \text{ g/cm}^3$ )であることが好ましい。

さらに、この非晶質重合体(b2)の数平均分子量 $M_n$ は、1,000~20,000(より好ましくは1,500~15,000)であることが好ましい。

[0084] (B)成分以外の熱可塑性樹脂として用いられる水添ジエン系重合体としては、例えば、共役ジエン単量体の単独重合体、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とのランダム共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体の共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックとビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル結合が30重量%以下のポリブタジエンブロッ

クとビニル結合が30重量

させればよい。

[0092] 水添触媒としては、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Reなどのメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Coなどの金属元素の有機塩またはアセチルアセトン塩と有機アルミニウムなどの還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒、Ru、Rhなどの有機金属化合物または錯体、および水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブなどが挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。なお、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、または2種以上を併用することもできる。水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、またはフェノール系またはアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添ジエン系共重合体溶液から水添ジエン系共重合体を単離する。水添ジエン系共重合体の単離は、例えば、水添ジエン系共重合体溶液にアセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、水添ジエン系共重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法などにより行うことができる。

[0093] かかる水添によって、共役ジエン重合体または共役ジエンービニル芳香族化合物ランダム共重合体の共役ジエン単位に含まれる側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合が水添され、水添ジエン系重合体を得られるが、かかる水添ジエン系重合体における水添率は70%以上である必要がある。ここで水添率とは、水添前の共役ジエン単位の側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数に対する、水添された側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数の割合を示す値であって、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。かかる水添ジエン系重合体は架橋されていてもよい。水添ジエン系重合体の架橋は従来公知の方法によって行うことができる。

[0094] 以上の水添ジエン系重合体の具体例としては、水添スチレンーブタジエンランダム共重合体、水添イソプレンーすチレンランダム共重合体、水添スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体、水添スチレンーブタジエンーイソプレンプロック共重合体、水添ブタジエンブロック共重合体などが挙げられる。

このような水添ジエン系重合体の市販品名としては、クラレ社製のセプトンおよびハイプラー、旭化成社製のタフテック、JSR社製のダイナロン、クレイトンポリマーズ社のクレイトンなどが挙げられる。

[0095] 上記(B)熱可塑性樹脂は、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(b1)、上記非晶性ポリオレフィン系樹脂(b2)のいずれか一方のみを用いてもよいし、これらを2つ以上組み合わせ用いてもよい。

[0096] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物中の(A)共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂の配合量は、(A)成分が50～95重量部、好ましくは55～96重量部、(B)成分が50～5重量部、好ましくは45～6重量部[ただし、(A) + (B) = 100重量部]である。(A)成分の配合量が50重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性および弾性が低下する傾向にある。一方、上記成分(A)の配合量が95重量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し、成形加工性が著しく悪化する恐れがあり好ましくない。

また、上記(B)熱可塑性樹脂の配合量が5重量部未満では、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造(モルフォロジー)が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造[(B)熱可塑性樹脂が海(マトリックス)、架橋エラストマー成分が島(ドメイン)]にならず、成形加工性、機械物性が悪化する恐れがある。一方、50重量部を超えると得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。

[0097] (C)架橋剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂とを熔融混練りすることによって、動的架橋されていないTPEとして得られるが、好ましくは(A)～(B)成分を(C)架橋剤の存在下で動的熱処理することによ

これらに、あらかじめ触媒成分としてバーサチック酸ネオジム(0. 04mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサシ(2. 4mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(4. 0mmol)および塩化亜鉛の2-エチルヘキサノール錯体のトルエン溶液(0. 04mmol)をネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で60分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ100%であった。ムーニー粘度を測定するために、重合溶液の一部を抜き取り、凝固、乾燥した。ムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は25、1, 4-シス結合含量は97. 0%、1, 2-ビニル結合含量は1. 2%、 $M_w/M_n$ は2. 5であった。

- [0120] 次に、重合溶液の温度を50℃に保ち、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート(7. 2mmol)を添加し、その後、30分間放置し、2, 4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを1. 5g含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。

この重合体のムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は39、1, 4-シス結合含量は97. 0%、1, 2-ビニル結合含量は1. 2%、 $M_w/M_n$ は2. 8であった。

- [0121] 熱可塑性エラストマー組成物の作製

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、老化防止剤(チバスペシヤルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0. 2部および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、溶融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、得られたペレット物に有機過酸化物(2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日本油脂社製、品名「パーヘキサ25B-40」)1部および架橋助剤(ジビニルベンゼン、三共化成社製、品名「ジビニルベンゼン純度55%」)1部を配合し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて30秒混合した後、二軸押出機(池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリーであり、スクリー

組成(部)	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
共役ジエン系重合体	80	70	70	50	80		
BR01							75
油展エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体							25
結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)	20	20	20	20	20	20	
結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)		10					
結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)			5				
水添ジエン共重合体(1)				30			
水添ジエン系共重合体(2)			5				
ジエン系ブロック共重合体	30	30	30	30	35		
鉱物油系軟化剤					15		
フィラー	1	1	1	1	1	1	1
有機過酸化剤							
架橋助剤	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
流動性	22	21	30	50	31	5	280
硬度	g/10min	78	65	64	71	63	60
引張破断強度	—	66	5	6.7	6	3.1	7.3
引張破断伸び	MPa	5.1	220	210	240	180	770
引張破断伸び	%	200	25	26	21	23	40
圧縮永久歪み	%	21	25	23	21	23	40
CS							



## 請 求 の 範 囲

1. (補正後) (A) 共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用い重合して得られる共役ジエン系重合体、ならびに (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体が、共役ジエン系化合物を、下記 (a) ~ (d) 成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(a) 成分 ; 周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物

(b) 成分 ; アルモキサン

(c) 成分 ;  $AlR^1R^2R^3$  (式中、 $R^1 \sim R^2$ は同一または異なり、炭素数1~10の炭化水素基または水素原子、 $R^3$ は炭素数1~10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 $R^3$ は上記 $R^1$ または $R^2$ と同一または異なっている) に対応する有機アルミニウム化合物

(d) 成分 ; ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物

3. (補正後) (a) 成分がネオジムである請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 共役ジエン系化合物が、1, 3-ブタジエンである請求項1~3いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. (A) 共役ジエン系重合体が、1, 4-シス結合含量90%以上、ゲル

パーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 3.5 以下である請求項 1～4 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. (削除)

7. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体と (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂とを架橋剤存在下で動的熱処理された請求項 1～5 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体が 50～95 重量部、(B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂が 50～5 重量部 [ただし、(A) + (B) = 100 重量部] である請求項 1～7 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体と、(B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂との合計を 100 重量部とした場合に、200 重量部以下の軟化剤および/または可塑剤を含有する請求項 1～8 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. (補正後) 請求項 1～9 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品。